

0-792462

На правах рукописи



ГАЗИЗОВ ЭДУАРД ГАМИСОВИЧ

**УСТАНОВКА И ЯМР МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ
АСФАЛЬТЕНОВ, СМОЛ И ПАРАФИНОВ В НЕФТЯХ И БИТУМАХ
ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОПТИЧЕСКОМ ОБЛУЧЕНИИ**

05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Казанский государственный
энергетический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кашаев Рустем Султанхамитович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Усачев Александр Евгеньевич
(Казанский государственный
энергетический университет)

кандидат физико-математических наук,
доцент
Аухадеев Фердинанд Лукманович
(Казанский (Приволжский) федеральный
университет)

Ведущая организация: Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва

Защита состоится 24 февраля 2012 г. в 14 часов 30 минут на заседании
диссертационного совета Д 212.082.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский
государственный энергетический университет» по адресу:
420066, Казань, ул. Красносельская 51, тел./факс (843) 562-43-30.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью
учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань,
ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета
Д 212.082.01.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского
государственного энергетического университета, с авторефератом – на сайте
<http://www.kgeu.ru>

Автореферат разослан « 16 » января 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Р.И. Калимуллин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы наблюдается увеличение добычи тяжелых нефтей, природных битумов и растет интерес к их высокомолекулярным компонентам – асфальтенам, смолам и парафинам (АСП) в силу их потенциальных качеств как сырья ценных продуктов. Остро встает задача разработки экспресс-методов их контроля для оптимизации технологических процессов подготовки, транспортировки и переработки нефти. Существующие методы контроля и анализа дают сведения о составе, но не обладают достаточной оперативностью. Требуется разработка методик экспресс-контроля содержания АСП и аппаратуры для их реализации.

Таковыми возможностями обладает метод импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в частности ЯМР-релаксометрия (ЯМРР), позволяющая проводить экспресс-анализ без химической подготовки пробы и в автоматизированном режиме. Однако АСП образуют структуры с ограниченной молекулярной подвижностью, что приводит к укорочениям времен спин-спиновой релаксации T_{2i} и их выходу за диапазон возможностей измерений методом. Необходимо найти способы преодолеть это аппаратное и методическое ограничение.

Идея решения проблемы, высказанная научным руководителем, заключается в облучении вещества видимым и ближним инфракрасным светом. Известно, что молекулы, из которых состоят асфальтены, смолы и парафины, селективно поглощают излучение. Так, полиароматические молекулы из пяти-шести колец, из которых в основном состоят ядра асфальтенов, поглощают с $\lambda = 600-700$ нм [1]. Поглощенная энергия приводит к росту частоты и амплитуд деформационных и валентных колебаний, поэтому к уменьшению времен корреляции τ_B молекулярного движения и росту средних межпротонных расстояний r_{ij} . И то и другое по теории ЯМР-релаксации в области «высокотемпературного приближения» $\omega_0\tau_B \ll 1$ должно приводить к росту времен спин-спиновой релаксации T_{2i} определенных i -х протонных фаз в соответствии с уравнением [2]:

$$T_{2i}^{-1} = 3\gamma^4\hbar^2\tau_B/4\pi^2r_{ij}^6 \quad (1)$$

где $\gamma = 2,675 \cdot 10^4$ рад./сек.э. Данное увеличение T_{2i} позволяет расширить диапазон измерений и контроля АСП методом ЯМР-релаксометрии.

Для подтверждения данной гипотезы в диссертационной работе поставлены задачи разработки экспресс-методик контроля АСП на базе аппаратуры ЯМР-релаксометрии с облучением образцов, исследовать и дать объяснение явлению роста времен релаксации T_{2i} при облучении.

Перечисленные аспекты определяют актуальность и важность поставленных и решаемых в работе задач.

и чувствительность контроля, основанная на корреляции между приростом времен спин-спиновой релаксации и концентрациями асфальтенов, смол и парафинов. На способ и устройство получен патент РФ на изобретение.

2. Разработана установка контроля и анализа АСП, включающая автоматизированный релаксометр ЯМР на частоту $\nu_0 = 9,2$ МГц, термоблок и источники излучения. В релаксометре использован магнит из высокоэнергетического сплава $NdFeB$ и многослойная катушка датчика, позволяющие увеличить частоту ν_0 и однородность переменного поля H_1 при малых габаритах и весе. С использованием ЭВМ автоматизирован процесс управления режимом и выбора параметров измерения, обработки данных с автоматическим определением времен релаксации и населенностей протонных фаз. В датчике ЯМР термоблока использованы микроохладители ТЭМО-7 на основе эффекта Пельтье. В качестве излучателей использованы $He-Ne$ лазер и лампа ТРШ со светофильтром.

Разработка внедрена в ООО «Идея-Резонанс» (о чем имеется соответствующий акт), а также в учебном процессе КГЭУ по направлению «Приборы и методы контроля качества и диагностики».

На защиту выносятся:

1. Автоматизированная установка для реализации методики экспресс-контроля АСП на основе релаксометра ЯМР, термоблока и источников излучения в видимой и ближней ИК-области спектра.

2. Методика экспресс-контроля содержания АСП в нефтях и битумах на основе применения метода ЯМР-релаксометрии при одновременном воздействии облучения в видимой и ближней ИК-области спектра.

3. Исследование и объяснение впервые обнаруженного явления прироста времен спин-спиновой T_2 , релаксации протонов под действием облучения светом, а также влияния времени облучения t и температуры T на точность метода экспресс-контроля асфальтенов, смол и парафинов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XVI и XVIII Всероссийских научно-технических конференциях «Структура и динамика молекулярных систем», (Яльчик, 2009, 2011); V и VI молодежных международных научных конференциях «Тинчуринские чтения» (Казань, 2010, 2011); XXII и XXIII Всероссийских межвузовских научно-технических конференциях в Михайловском артиллерийском университете (Казань, 2010, 2011); 17-й Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2011). Получены дипломы МЭИ и КГЭУ.

Публикации. Содержание диссертации изложено в 12 публикациях: в 2 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях.

входящих в Перечень ВАК, 1 патенте на изобретение РФ, 8 – в материалах докладов международных и всероссийских конференций.

Личный вклад соискателя. Аппаратура была разработана, изготовлена и настроена лично соискателем. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, обсуждении и обработке данных, написании статей, подготовке и представлении докладов на конференциях.

Диссертация соответствует области исследованию в п. 3 «Разработка, внедрение и испытания приборов, средств и систем контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, имеющих лучшие характеристики по сравнению с прототипами», п. 1 «Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов аналитического и неразрушающего контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» и паспорта специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка литературы из 164 наименований, 6 приложений; изложена на 159 страницах, содержит 37 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В результате обзора было установлено, что влияние электромагнитного облучения в видимой и ближней ИК-области спектра на молекулярное движение в АСП методом ЯМР-релаксометрии изучено недостаточно. Между тем асфальтены, смолы и парафины поглощают свет в этой области спектра и это должно влиять на ЯМР-параметры. Так, ароматические соединения поглощают свет, начиная с $\lambda = 250$ нм, и длина волны поглощения растет по мере роста числа бензольных колец (для антрацена $\lambda = 600$ нм при экстинкции $\lg \epsilon = 4,1$) [1]. Парафины также имеют ряд полос поглощения в широком диапазоне длин волн [3,4]. Поглощение света должно приводить к интенсификации их молекулярного движения и к изменению их структурно-динамических параметров. При изучении этого явления незаменим метод ЯМРР, поскольку изменение τ_B и r_{ij} , вызванное возбуждением молекулярного движения лазерным излучением, ведет к увеличению интенсивности молекулярного движения, в результате чего τ_B падает, r_{ij} растет. И то и другое ведет к росту T_2 , возбужденной i -й молекулы.

Однако аппаратное и методическое обеспечение контроля компонентов нефти с использованием этой идеи отсутствует.

Положение 1, выносимое на защиту - автоматизированная установка для реализации методики экспресс-контроля АСП на основе релаксометра ЯМР, термоблока и источников излучения в видимой и ближней ИК-области спектра, состоящая из разработанных релаксометра ЯМР 09/РС, термоблока и источников излучения (рис. 1).

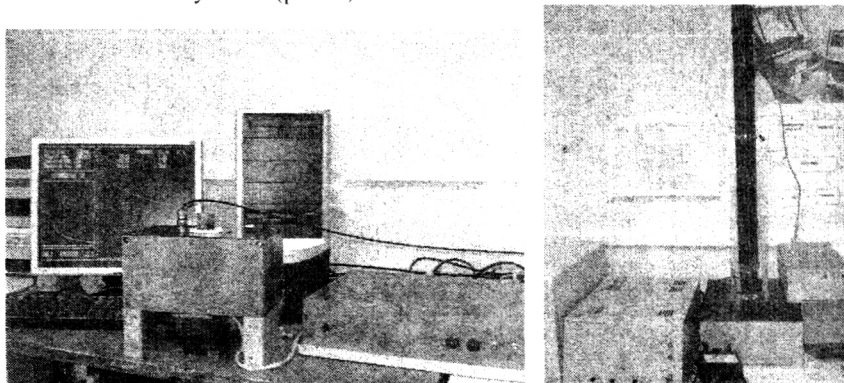


Рис. 1. Установка для контроля и анализа методом ЯМРР при облучении образцов в видимой и БИК-области спектра: а) Релаксометр ЯМР с температурным датчиком; б) *He-Ne*-лазер над датчиком ЯМР в магните

Релаксометр ЯМР изготовлен в соответствии с документами - Технические условия на Релаксометр ЯМР ТУ 25-4823764.0031-90. Министерство приборостроения и Программа и методика испытаний Релаксометра ЯМР по ГОСТ 12997-94, утвержденная в НПО «Нефтепромавтоматика». Релаксометр имеет резонансную частоту $\nu_0 = 9,2$ МГц, диаметр D ампулы датчика $\varnothing 30$ мм, поле в зазоре магнита $H_0 = 2160$ Гс с однородностью $\delta H_0/H_0 = 0,5 \cdot 10^{-4}$. Габариты магнита $145 \times 230 \times 120$ мм³. Выходной каскад передатчика обеспечивает напряжение в импульсе 260 В. Длительность 90⁰-го импульса 7 мкс, а 180⁰-го — 14 мкс. Добротность катушки датчика $Q = 30$, ширина частотной полосы датчика $\Delta f = 300$ кГц. Катушка намотана из полосы алюминиевой фольги (с количеством витков $n = 3$), что обеспечивает неоднородность высокочастотного поля H_1 менее 2% в 75% ее объема. Приемник рассчитан на усиление сигналов спин-эхо от $u \sim 10$ мкВ до ~ 12 В на выходе детектора. Время парализации приемного тракта, ограничивающего нижний диапазон измерений времен релаксации равен 30 мкс при максимальном усилении. В динамическом диапазоне выходных сигналов 100 мВ — 12 В отклонение от линейности не более 1% при любом

значении. Полоса пропускания приемника $\Delta f = 800$ кГц. Чувствительность не хуже 2 мкВ при отношении сигнал/шум = 2 на выходе. Критерий чувствительности K , по которому оценивалась амплитуда сигнала для релаксометра [3], составляет $K = v_0^2 D^3 [\text{МГц}^2 \text{см}^3] = 2285 \text{ МГц}^2 \text{см}^3$, что близко к чувствительности ближайшего зарубежного аналога Minispec ps 20i (ФРГ).

Настройка релаксометра осуществляется подстройкой частоты задающего генератора и регулировкой H_1 амплитуды радиочастотных импульсов. Сигналы спин-эхо усиливаются в приемнике релаксометра и оцифровываются в аналого-цифровом преобразователе (АЦП). Обработка информации с АЦП производится в компьютере программой «Antres2». В качестве программатора применен многоканальный генератор синхроимпульсов, управляемый компьютером в режиме реального времени. Задание параметров: T – периода запуска, τ – временного интервала между 90° и 180° импульсами, N – числа 180° импульсов, n – числа накоплений осуществляется через клавиатуру ЭВМ и поддерживается автоматически. Минимальный интервал между импульсами $\tau = 100$ мкс, максимальное количество импульсов $N = 10000$, число накоплений – до 100. Обмен между генератором синхроимпульсов и ЭВМ осуществляется контроллером, работающим по специальному протоколу обмена через параллельный интерфейс. Времена релаксации автоматически подсчитываются из кривых разложения логарифмов огибающих амплитуд спин-эхо на компоненты и выводятся на дисплей ЭВМ. Время измерения в среднем не более 2 минут.

Перед каждым измерением релаксометр проверяется. Систематические и дрейфовые погрешности, обусловленные изменением характеристик элементов аппаратуры, устраняются регулярной коррекцией по стандартным образцам, например по образцу раствора CuSO_4 с известными амплитудами сигналов ЯМР и времен релаксации. Относительная погрешность измерения ЯМР-параметров (времен спин-спиновой релаксации T_{2i} , населенностей протонных фаз P_i) – $\gamma_0 \approx \pm 2\%$, но использование накопления снижает ошибку в \sqrt{n} раз. Погрешность обработки данных при доверительной вероятности $P_d = 0,95$ составляет: $\gamma_{\text{од}} \approx \pm 3\text{--}4\%$.

Для температурных измерений разработаны: а) температурный датчик на диапазон от $+20^\circ\text{C}$ до $+200^\circ\text{C}$, нагрев образца в котором осуществляется витой спиралью, встречно-параллельно натянутой на стеклотекстолитовый каркас; б) температурный датчик ЯМР на диапазон -20°C – $+100^\circ\text{C}$ на базе микроохладителей типа ТЭМО-7 на основе эффекта Пельтье. При обратной полярности в нем устанавливается отрицательная температура. Контроль температуры производится с помощью термопары с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Источники оптического излучения – непрерывный *He-Ne* газовый лазер ЛНГ-111 на $\lambda = 633$ нм мощностью 25 мВт и источник на $\lambda = 1825$ нм, состоящий из лампы ТРШ 1500-2300 мощностью 1,8 Вт, и светофильтра.

Положение 2 - методика экспресс-контроля концентрации асфальтенов (Асф), смол (С) и парафинов (П) в нефтях и битумах на базе метода ЯМР-релаксометрии при одновременном облучении в видимой и ближней ИК-области спектра, которая была разработана на ряде образцов нефти и битума.

Во всех образцах обнаруживается полиэкспоненциальность огибающей сигналов спин-эхо с тремя временами T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} релаксации, соответствующими протонам разной подвижности и отнесенными в соответствии с общепринятыми моделями к протонам дисперсионной среды, сольватной оболочки и ядра структурной единицы из компонентов нефти.

Определение концентрации компонентов нефти по ГОСТ Р 51858-2202, ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88), ГОСТ 11851-85 не отличается высокой точностью (ошибка воспроизводимости достигает 8%) и длительно во времени (до 8 часов). Был предложен неразрушающий, оперативный способ экспресс-контроля концентраций асфальтенов, смол и парафинов, основанный на измерении прироста времен релаксации при облучении вещества в области спектра поглощения их АСП. Были установлены корреляции между значениями концентрации Асф, С, П и изменениями ΔT_{2A}^* , ΔT_{2B}^* и ΔT_{2C}^* . По запатентованному способу осуществляют измерение времен релаксации T_{2i} без облучения и T_{2i}^* при непрерывном облучении образца и вычисляют величину изменения времен релаксации по формуле:

$$\Delta T_{2i}^* = (T_{2i}^* - T_{2i})/T_{2i}. \quad (2)$$

Концентрацию C_i асфальтенов, смол и парафинов определяют по формуле:

$$C_i = k_{1i} + k_{2i}(\Delta T_{2i}^*)^{k_{3i}}. \quad (3)$$

На рис. 2. представлены полученные зависимости ΔT_{2C}^* от концентрации Асф при облучении лазером на длине волны $\lambda = 633$ нм. Они могут быть аппроксимированы с коэффициентом $R^2 = 0,998$ соотношением:

$$\Delta T_{2C}^* = k_1 / (1 + k_2 \cdot \text{Асф}), \quad (4)$$

где $k_1 = 1,2 \pm 0,1$; $k_2 = -0,1423 \pm 0,0007$.

На рис. 3. приведена обнаруженная корреляции между суммарной C_{Σ} концентрацией смол и ростом ΔT_{2B}^* , которая описывается уравнением:

$$C_{\Sigma} = k_{11}(\Delta T_{2B}^* - k_{21}), \quad (5)$$

Для бензольных C_B и спиртобензольных C_{CB} компонентов смол уравнения имеют вид:

$$C_B = k_{12}(\Delta T_{2B}^* - k_{22}), \quad (6)$$

$$C_{CB} = k_{13} / (1 + k_{23}(\Delta T_{2B}^*)), \quad (7)$$

где $k_{11} = 3,1 \pm 0,5$; $k_{21} = -5,1 \pm 1,9$; $k_{12} = 2,2 \pm 0,3$; $k_{22} = -5,2 \pm 1,7$; $k_{13} = 4,9 \pm 0,5$; $k_{23} = -0,08 \pm 0,007$.

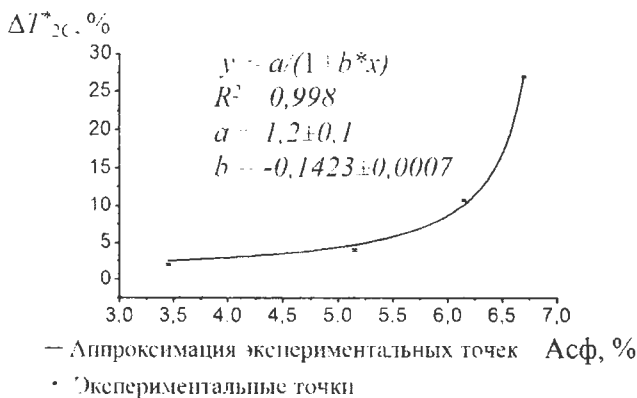


Рис. 2. Зависимость прироста ΔT_{2C}^* фазы C в результате лазерного облучения на длине волны $\lambda = 633$ нм от концентрации асфальтенов (Асф)

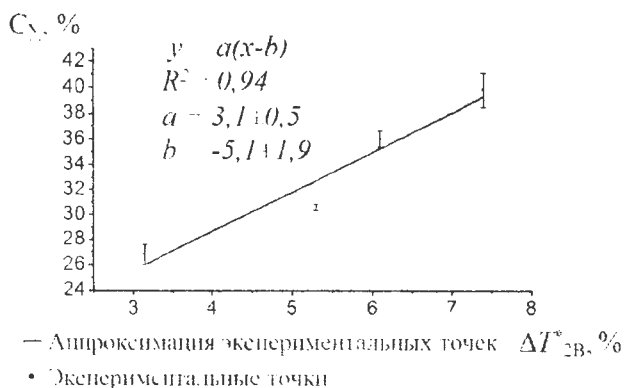


Рис. 3. Корреляция между концентрацией смол суммарных и увеличением времен релаксации ΔT_{2B}^* фазы B в результате облучения на длине $\lambda = 633$ нм

На рис. 4. представлена корреляция между концентрацией парафинов (П) и увеличением времен релаксации ΔT_{2A}^* фазы А при облучении на $\lambda = 1825$ нм. Зависимость с $R^2 = 0,998$ аппроксимируется уравнением:

$$П = k_1 - k_2(k_3)^{\Delta T_{2A}^*}, \quad (8)$$

где $k_1 = 13,4 \pm 0,7$; $k_2 = 17,2 \pm 0,8$; $k_3 = 0,67 \pm 0,04$.



Рис. 4. Корреляция между концентрацией парафинов (П) и увеличением времен релаксации ΔT_{2A}^* фазы А в результате облучения на $\lambda = 1,825$ мкм

Во всех случаях время измерения составляет 1-2 минуты. Погрешности измерений концентраций АСП методом ЯМР представлены в таблице 1.

Табл. 1. Абсолютные погрешности по ГОСТ и методу ЯМРР с облучением

Компоненты	Асфальтены	Парафины	Смолы	Время измерения (мин)
Абсолютная погрешность по ГОСТ 8.563-96	$\pm 0,6\%$	$\pm 0,3\%$	$\pm 0,1\%$	480
Абс. погрешность по ЯМРР с облучением	$\pm 0,37\%$	$\pm 0,2\%$	$\pm 0,47\%$	2-3

Таким образом, точность измерения методом ЯМР близка к ГОСТ, но занимает в ≈ 200 раз меньше времени.

Положение 3, выносимое на защиту – исследование и объяснение явления прироста времен спин-спиновой T_2 релаксации протонов под

действием облучения светом и влияние времени облучения и температуры на точность экспресс-контроля асфальтенов, смол и парафинов.

Явление прироста ΔT_{2i}^* , времен спин-спиновой T_{2i} , релаксации протонов под действием облучения светом в области его поглощения асфальтенами, смолами и парафинами нами обнаружено экспериментально в протонных фазах *A*, *B* и *C* нефтей и битумов с разными концентрациями асфальтенов, смол и парафинов. Как это принято в научной литературе [5.6], фазы отнесены к дисперсионной среде из легких углеводородов (фаза *A*), смолам (*B*) и асфальтенам (*C*). При воздействии облучения на длинах волн $\lambda = 633$ нм (*He-Ne* лазер) и $\lambda = 1825$ нм обнаружен прирост времен релаксации протонных фаз T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} на $\Delta T_{2A}^* = (T_{2A}^* - T_{2A}) \cdot 100\% / T_{2A}$, $\Delta T_{2B}^* = (T_{2B}^* - T_{2B}) \cdot 100\% / T_{2B}$, $\Delta T_{2C}^* = (T_{2C}^* - T_{2C}) \cdot 100\% / T_{2C}$.

На рис. 5. представлены значения T_{2i} и населенностей протонных фаз P_A , P_B и P_C в зависимости от времени t облучения нефтей с разными концентрациями парафина на длине волны $\lambda = 1825$ нм.

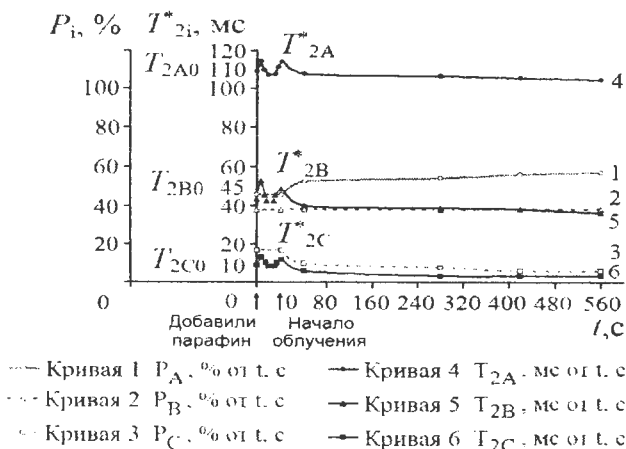
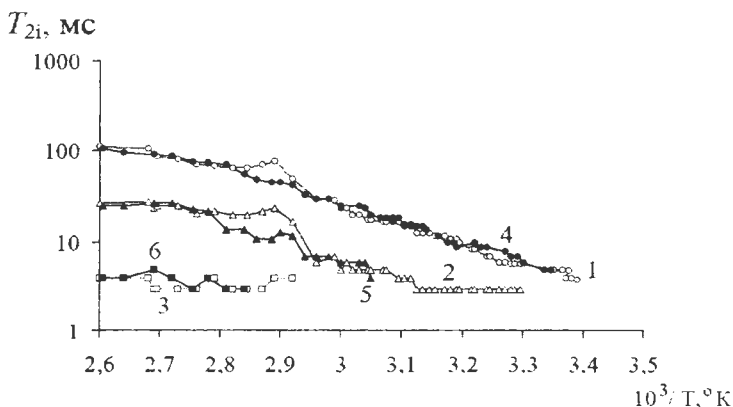


Рис. 5. Зависимости населенностей протонных фаз P_A , P_B и P_C (кривые 1-3) и времен релаксации T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} (кривые 4-6) в нефти с добавкой парафина от времени облучения на длине волны $\lambda = 1,825$ мкм

Из рис. 5. видно, что при облучении происходит рост времен релаксации T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} . Максимальный эффект прироста ΔT_{2i}^* наблюдается в первые несколько десятков секунд облучения и в дальнейшем падает.

На рис.6 представлена температурная зависимость T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} .



—○— Кривая 1 T_{2A} , мс от $10^3/T$, °К до облучения
 —□— Кривая 2 T_{2B} , мс от $10^3/T$, °К до облучения
 —□— Кривая 3 T_{2C} , мс от $10^3/T$, °К до облучения
 —●— Кривая 4 T_{2A} , мс от $10^3/T$, °К при облучении
 —▲— Кривая 5 T_{2B} , мс от $10^3/T$, °К при облучении
 —■— Кривая 6 T_{2C} , мс от $10^3/T$, °К при облучении

Рис. 6. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} в битуме до (кривые 1-3) и при воздействии (кривые 4-6) лазерного облучения на длине волны $\lambda = 633$ нм

Из рис. 6 видно, что с ростом температуры увеличиваются времена релаксации T_{2A} и T_{2B} , испытывая при этом локальные резкие изменения.

Следовательно, методически правильно будет минимизировать время, а также четко фиксировать температуру измерения в экспресс-методике контроля асфальтенов, смол и парафинов.

Приросты времен релаксации ΔT_{2A}^* , ΔT_{2B}^* и ΔT_{2C}^* при воздействии облучения могут найти объяснение в рамках поведения населенностей трехуровневой системы (мазера), где 1-й и 2-й уровни — результат Зеемановского взаимодействия спинов с магнитным полем B_0 , а третий с населенностью n_3 соответствует уровню E_3 для оптической накачки с длиной волны облучения. Динамика уровней описывается уравнениями:

$$dn_1/dt = -(1/2)[(T_{12}^{-1} + T_{13}^{-1})n_1 + T_{21}^{-1}n_2 + T_{31}^{-1}n_3] - (n_1 - n_3)W_{13}, \quad (9)$$

$$dn_2/dt = -(1/2)[-T_{12}^{-1}n_1 + (T_{21}^{-1} + T_{23}^{-1})n_2 - T_{32}^{-1}n_3] - (n_2 - n_3)W_{13}, \quad (10)$$

$$dn_3/dt = -(1/2)[(T_{31}^{-1} + T_{32}^{-1})n_3] - (n_3 - n_1)W_{13}, \quad (11)$$

$$d\Delta n_{12}/dt = dn_1/dt - dn_2/dt = -(1/2)[(T_{13}^{-1}n_1 + T_{23}^{-1}n_2) - (n_1 - n_2)W_{13}]. \quad (12)$$

где T_{ij} и W_{ij} — времена и вероятности релаксационных переходов.

Решением уравнения (12) для изменения намагниченности $M(t)_{\text{нак}}$ будет:

$$M(t)_{\text{нак}} = M(0) \exp\{- (1/2)[(T_{13}^{-1}n_1 + T_{23}^{-1}n_2) - (n_1 - n_2)W_{13}]\} \quad (13)$$

То есть по сравнению с обычной релаксацией постоянная времени для $M(t)_{\text{нак}}$ возрастает на величину (не меньшую $\Delta T_2^* = 10^{-3}$ с – среднего времени метастабильного состояния на третьем энергетическом уровне мазера):

$$\Delta T_2^* = \{(1/2)[(T_{13}^{-1}n_1 + (n_1 - n_2)W_{13})]\} \quad (14)$$

Явление может быть использовано для определения концентрации АСП, повышения чувствительности аппаратуры ЯМР к изменениям концентраций АСП в нефтях и битумах, изучения динамики изменения ЯМР параметров через увеличение измеряемых времен релаксации при облучении компонентов нефти в области их поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана и создана установка для экспресс-контроля ЯМР-параметров, состоящая из релаксометра ЯМР, температурного датчика и источников излучения в видимой и ближней ИК-области спектра.

2. Впервые обнаружено явление прироста времен релаксации протонов молекул асфальтенов, смол и парафинов под действием светового облучения нефтей и битумов в видимой и ближней ИК-области спектра их поглощения.

3. Экспериментально обоснован способ экспресс-контроля содержания асфальтенов, парафинов и смол в нефтях и битумах на основе ЯМР-релаксометрии при воздействии на образцы облучением в видимой и ближней ИК-области спектра, основанный на изучении корреляции между приростом времен спин-спиновой релаксации и концентрациями асфальтенов, смол и парафинов. Получен патент на способ и устройство оперативного контроля фракций органических соединений в их смесях.

Список цитируемых источников

1. Справочник химика. 2-е издание, переработанное и дополненное. Т. IV Изд. «Химия». М., Ленинград. 1965. с. 796.

2. Сюняев Р.З., Сафиева Р.З., Пурэвсүрэн С. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. №3. С.18-25.

3. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Применение УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей. Нефтегазовое дело. 2007. <http://www.ogbus.ru>

4. Чижик, В.И. Ядерная магнитная релаксация / В.И.Чижик // С.-Пб. Изд. С.-Пб. Университета.- 2004. – С.388.

5. Сафиева Р.З. Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: «Химия». 1998. – 448 с.

6. Кашаев Р.С. Структурно-динамический анализ импульсным методом ЯМР. Казань. Изд. «Грандан». 1999. – 129 с.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. *Газизов Э.Г.* Влияние облучения в видимой и инфракрасной областях спектра на параметры ядерной магнитной релаксации протонов в нефтепродуктах / Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. // Минск: Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77. №3. С. 347-354.

2. *Газизов Э.Г.* Оперативный контроль компонентов битума и нефти методом ядерного магнитного резонанса при воздействии облучения в видимой и инфракрасной области спектра / Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. // Казань: Известия Высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2010. №7-8. С. 46-61.

3. *Газизов Э.Г.* Способ и устройство оперативного контроля фракций органических соединений в их смесях: пат. 2411508 Рос. Федерация: МПК G01N24/08 / Кашаев Р.С., Темников А.Н., Идиятуллин З.Ш., Газизов Э.Г.; заявл. 19.10.2009. Опубл.: 10.02.2011 Бюл. № 4.

4. *Газизов Э.Г.* Installation for oil/water emulsions production controlled by nuclear magnetic relaxometer / Kashaev R.S., Gazizov E.G., Faschiev N.R. // 5-th International EGE Energy Symposium and Exhibition (IEESE-5). Pamukale Universiti (Turkey), 2010. P.83.

5. *Газизов Э.Г.* Effect of irradiation in visual and infrared spectral regions on nuclear magnetic relaxation parameters of oil components / Kashaev R.S., Gazizov E.G. // International Journal of Applied and Fundamental Research. Materials of Int. Conference. Paris, 2010. P.9.

6. *Газизов Э.Г.* Приемопередатчик релаксометра ядерного магнитного резонанса / Газизов Э.Г., Кашаев Р.С., Идиятуллин З. Ш., Темников А.Н. // Материалы докладов 17-й Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». М.: МЭИ, 2011. С. 84-86.

7. *Газизов Э.Г.* Разработка анализатора структуры, состава и динамики молекулярных фаз нефтей, топлив и природных битумов на основе метода ЯМР при воздействии лазерного облучения / Газизов Э.Г., Кашаев Р.С. // Материалы докладов XVI Всероссийской научной конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола: МарГУ. 2009. С.55.

102

8. Газизов Э.Г. Исследование изменений ЯМР-параметров под воздействием излучения в видимой и ИК-области спектра / Газизов Э.Г., Кашаев Р.С. // Материалы докладов XVIII Всероссийской научной конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Казань: КГУ. 2011. С.37.

9. Газизов Э.Г. Определение смолистых соединений в тяжёлых нефтях и природном битуме / Газизов Э.Г., Кашаев Р.С. // Материалы докладов XXII Всероссийской межвузовской научно-технической конференций. Казань: КГУ. 2010. С. 82-83.

10. Газизов Э.Г. Способ определения в нефтях и нефтепродуктах парафиновых соединений / Газизов Э.Г., Кашаев Р.С. // Материалы докладов V Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения». Казань: КГЭУ. 2010. С. 69.

11. Газизов Э.Г. Релаксометр ядерного магнитного резонанса на резонансной частоте 9,2 МГц для анализа структуры, состава нефти, топлив и природных битумов / Газизов Э.Г., Кашаев Р.С. // Материалы докладов VI Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения». Казань: КГЭУ. 2011. С. 65-66.

12. Газизов Э.Г. Температурная зависимость времен протонной магнитной релаксации в тяжелых углеводородах при воздействии лазерного облучения на длине волны $\lambda = 532$ нм / Газизов Э.Г., Кашаев Р.С. // Материалы докладов XXIII Всероссийской межвузовской научно-технической конференции Казань: КГУ, 2011. С. 67-68.

Подписано к печати
Гарнитура «Times»
Физ. печ. л. 1,0
Тираж 100 экз.

27.12.2011 г.
Вид печати РОМ
Усл. печ. Л. 0,94
Заказ № 4260

Формат 60x84/16
Бумага офсетная
Уч.-изд. л. 1.0

Типография КГЭУ
420066, Казань, Красносельская, 51